

<p>2000-257348/23 M22 UYCH- 1998.07.08 UNIV CHINESE SCI & TECHNOLOGY *CN 1240689-A 1998.07.08 1998-115767(+1998CN-115767) (2000.01.12) B22F 9/30 Process for preparing superfine metal powder - by thermolysis of a metal oximide or carboxyl derivative in a nitrogen atmosphere C2000-078746 Addnl. Data: LIU Y, LIU Q</p>	<p>M(22-H1)</p>
<p><u>NOVELTY</u> A process for preparing superfine powder by thermolyzing metal complex features that the complex of Ni, Co or Cu, which contains oximide or carboxyl is thermolyzed in nitrogen or other inertial gas to respectively obtain nm-class superfine powder of Ni, Co or Cu, or their oxides.</p> <p><u>USE</u> Preparation of finely divided metal powders or supported nickel micropowders.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> No need for reducer, simple operation and high safety and purity. (1ppDwgNo.0/0)</p>	<p>CN 1240689-A</p>

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B22F 9/30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98115767.X

[43]公开日 2000年1月12日

[11]公开号 CN 1240689A

[22]申请日 1998.7.8 [21]申请号 98115767.X

[71]申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市金寨路96号

[72]发明人 刘扬中 刘清亮

[74]专利代理机构 中国科学技术大学专利事务所

代理人 汪祥虬

权利要求书1页 说明书3页 附图页数0页

[54]发明名称 一种以金属配合物热分解制备超细微粉的方法

[57]摘要

本发明以金属配合物热分解制备超细微粉的方法,特征在于以含有肟基或羧基的镍、钴或铜的配合物为原料,在氮气或其它惰性气氛下加热分解,可分别获得纳米级金属镍微粉、钴或铜及其氧化物微粉;采用本方法无需另加还原剂,无需使用助剂,操作简单、方便、安全,产物纯净;本方法还可用于制备负载型镍微粉。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

1、一种以金属配合物热分解制备超细微粉的方法，特征在于以含有肟基或羧基的金属配合物为原料，在氮气或其它惰性气氛下加热分解；所述金属配合物包括镍、钴或铜的肟基或羧基配合物，所述配合物的配体包括 α -肟基羧酸、丁二酮肟、甲醛肟。

2、如权利要求1所述以金属配合物热分解制备超细微粉的方法，特征在于将所述镍配合物分散在无机多孔载体上，则可获得负载型镍微粉；所述无机多孔载体包括二氧化硅、氧化铝、沸石或硅藻土。

一种以金属配合物热分解制备超细微粉的方法

本发明涉及金属配合物的热分解，金属及其氧化物超细微粉制备方法，特别是涉及镍微粉、钴或铜及其氧化物超细微粉的制备方法技术领域。

超细金属微粉具有特殊的物理、化学性质，在催化剂、磁性材料等方面具有特殊的应用价值。据《化工进展》（1992，第五期，p25）报道，粒径小于 30nm 的镍粉比传统的镍催化剂的选择性可提高约十倍；据《化工进展》（1993，第四期，p21）报道，以纳米级的 Fe、Co、Ni 合金制得的磁性材料可获得高的信/噪比；在火箭发射的固体燃料中加入 1% 的超细 Ni 或 Al 微粉可使其燃烧热增加一倍。因而，研究超细金属微粉的制备方法具有十分重要的意义。

现有超细金属微粉的化学制备方法有：(1) 高温气相还原法，如美国《化学评论》（Chem. Rev. 1982, 82, p153-208）、中国《高等化学学报》（1994, 15(3)）等报道的以 H_2 或 CO 还原氢氧化镍或镍盐的方法，但该方法在高温下使用可燃气体具有一定危险性；(2) 镍盐溶液还原法，如中国《物理化学学报》（1996, 12(5), p460-463）所报道，但因该方法在溶液中进行，而且需加分散剂，产物的后处理较繁琐；(3) 水热加氢还原法，如中国《材料研究学报》（1995, 6, p223-227）所报道，该方法需要在压力釜中进行反应，同时也存在产物需要固、液分离的麻烦。

现有超细金属微粉的物理制备方法有：(1) 蒸发法，见《日本应用物理杂志》（Japanese Journal of Applied Physics, 1977, 16(5) p705-717）；(2) 激光法，见《中国激光》（1989, 16(12), p741-742）。这些制备方法对设备要求苛刻，难以实现工业生产。

本发明提出一种以金属配合物直接热分解制备超细微粉的方法，以克服现有技术的上述缺陷。

本发明以金属配合物热分解制备超细微粉的方法，特征在于以含有肟基或羧基的金属配合物为原料，在氮气或其它惰性气氛下加热分解，可得到纳米级金属和/或其氧化物超细微粉；所述金属配合物包括镍、钴或铜的肟基或羧

基配合物，所述配合物的配体包括 α -肟基羧酸、丁二酮肟、甲醛肟。

当所述金属配合物为镍的肟基或羧基配合物，配体包括 α -肟基羧酸、丁二酮肟、甲醛肟时，可得到纳米级金属镍微粉。

若将上述镍配合物分散在无机多孔载体上加热分解，则可获得负载型镍微粉；所述无机多孔载体包括二氧化硅、氧化铝、沸石或硅藻土。

当所述金属配合物为钴配合物时，则可得到金属钴及氧化钴的混合物，它们均为纳米级颗粒；

当所述金属配合物为铜配合物时，则可得到金属铜及氧化亚铜的混合物，它们亦为纳米级颗粒。

与现有技术相比，本发明方法有如下优点：

由于本发明方法采用金属配合物作为原料，无需另加还原剂，且无需使用助剂，因而避免了现有高温气相还原法须高温下使用 H_2 或 CO 等可燃气体的危险性，操作方便、安全；本发明反应中有机配体能完全分解，因而产物纯净；本发明方法采用固相分解，直接得到产物，易于操作，避免了液相还原法需要固、液分离的麻烦。

以下为本发明方法的实施例：

实施例 1：将 0.1M 的硝酸镍溶液加入等当量的 0.1M 的 α -肟基丙酸 (PAO) 溶液中，搅拌后得到 Ni-PAO 配合物的沉淀；将沉淀过滤、洗涤、烘干；在氮气保护下加热至 310°C 并保持 10 分钟，得到黑色粉末。经粉末 X 衍射 (XRD) 证实为金属镍，电镜检测显示镍粉分散较均匀，粒径为 5—15nm。

实施例 2：将 0.1M 的硝酸镍溶液加入等当量的 0.1M 的丁二酮肟的乙醇溶液中搅拌，制得 Ni 丁二酮肟配合物沉淀；将沉淀过滤、洗涤、烘干；在氮气保护下加热至 350°C 并保持 30 分钟，得到黑色粉末。经粉末 X 衍射证实为金属镍，电镜检测表明镍粉分散较均匀，粒径为 5—20nm。

实施例 3：将实施例 2 方法所制的丁二酮肟镍配合物 2 克溶于氯仿，加入 10 克 10—40 μ m 二氧化硅。室温下搅拌、蒸发后得到含丁二酮肟的二氧化硅，在氮气保护下加热至 400°C，并保持 30 分钟，得到黑色粉末，XRD 证实存在金属镍与二氧化硅，电镜检测表明纳米级的细微颗粒附着在微米级颗粒的表面上，形成负载型镍微粉。

实施例 4: 将硝酸钴溶液加入 PAO 溶液中, 搅拌, 制得 Co-PAO 配合物。在氮气保护下加热至 500°C 并保持 30 分钟, 即得到黑色粉末。XRD 证实为金属钴、氧化钴、氧化亚钴的混合物, 从 XRD 的峰宽计算, 各种粉末均为纳米级颗粒, 平均粒径约为 20-25nm。

实施例 5: 将醋酸铜溶液加入 PAO 溶液中, 搅拌, 制得 Cu-PAO 配合物。在氮气保护下加热至 280°C 并保持 30 分钟, 即得到黑色粉末。XRD 证实为金属铜、氧化亚铜的混合物, 从 XRD 的峰宽计算, 氧化亚铜粉末的平均粒径约为 10nm。